



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 4011580 A 1**

(51) Int. Cl. 5:
H 01 B 19/00
H 01 B 17/64
H 01 G 4/08

(21) Aktenzeichen: P 4011580.1
(22) Anmeldetag: 10. 4. 90
(23) Offenlegungstag: 17. 10. 91

DE 4011580 A 1

(71) Anmelder:
Feldmühle AG, 4000 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
Nimtz, Günter, Prof., Dr., 5020 Königsdorf, DE;
Marquardt, Peter, Dr.; Enders, Achim, Dr., 5000 Köln,
DE; Friederich, Killian, Dr., 7310 Plochingen, DE;
Olapinski, Hans, Dr., Dipl.-Chem., 7307 Aichwald,
DE; Richter, Herbert, Dr., 7316 Königen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Herstellung von Materialien mit verbesserten dielektrischen Eigenschaften

(57) Bei einem Verfahren zur Herstellung miniaturisierter Materialien mit verbesserten dielektrischen Eigenschaften wie Dielektrika für Miniaturkondensatoren wird auf ein Substrat, das aus der einen Elektrode des Kondensators bestehen kann, das Dielektrikum mittels CVD- oder PVD-Verfahren und Wärmebehandlung hergestellt. Die Herstellung von Multilayer-Systemen wird angegeben.

DE 4011580 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung miniaturisierter Materialien mit verbesserten dielektrischen Eigenschaften, wie Dielektrika für Kondensatoren in integrierten Schaltkreisen (IC) und wobei diese Kondensatoren unmittelbar auf dem Mikrochip ausgebildet werden sollen.

Die Kapazität eines Kondensators ist umso größer, je mehr Ladungen auf seinen Elektroden bei gegebener, zwischen den Elektroden wirksamer elektrischer Feldstärke angehäuft werden können. Um Leckströme oder elektrischen Durchschlag zu vermeiden, muß die Feldstärke für viele technische Anwendungen, insbesondere in der Miniaturelektronik, niedrig gehalten werden. Dies gelingt mit hochpolarisierbaren Dielektrika als Kondensatorfüllung, in denen unter dem Einfluß eines äußeren Feldes eine möglichst große Dipoldichte induziert wird, die ein dem äußeren Feld entgegengesetztes ("depolarisierendes") Feld aufbauen und dieses damit weitgehend kompensieren. Ein Maß für die Polarisierbarkeit eines Materials ist der Realteil Σ_1 seiner dielektrischen Funktion. Unter den Substanzen mit den höchsten Σ_1 -Werten befinden sich die Ferroelektrika, eine Klasse von guten Isolatoren, deren Nachteil darin besteht, daß die hohen Σ_1 -Werte nur innerhalb eines engen Temperaturintervalls nahe dem ferroelektrischen Phasenübergang vorliegen und nach beiden Seiten abfallen. Man möchte die hochkapazitiven Eigenschaften jedoch über einen möglichst großen Temperaturbereich konstant halten. Die größte Polarisierbarkeit aller Materialien weisen Metalle auf, deren große Leitfähigkeit andererseits einen Einsatz als Kondensatormaterialien verbietet. Neuere Untersuchungen an matrixisolierten Sub- μm - und μm -Metallteilchen haben gezeigt, daß deren kapazitive Eigenschaften im μm -Bereich denen von Ferroelektrika entsprechen, hier aber die Leitfähigkeit gegenüber der des Kompakteitors reduziert ist.

Ein wichtiger Vorteil der dielektrischen Eigenschaften derartiger Systeme liegt darin, daß sie in einem für die Praxis relevanten Temperatur- und Frequenzbereich weitgehend konstant sind. Die Dotierung von Dielektrika durch solche matrix-isolierte μm -Metallteilchen kann vorteilhaft zur Erhöhung der Polarisierbarkeit einer gegebenen Matrix eingesetzt werden. Beispielsweise wurde für das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ bei einer Teilchengröße des Silbers von 750 nm und einem Füllfaktor der Metallteilchen von 40 Vol-% ein Wert der dielektrischen Funktion von $\Sigma_{\text{eff}} = 1000 + 500 i$ gemessen. Die heute übliche Herstellung solcher und ähnlicher Werkstoffe bzw. Systeme ist beschrieben in DE 38 02 150 (Dispergieren von Indium-Partikeln in Öl).

Mit den bekannten Verfahren lassen sich eine Vielzahl von Bauteilen mit beliebigen Abmessungen bis hinunter in den mm-Bereich herstellen. In vielen Bereichen der Elektronik ist es jedoch notwendig, Bauteile noch weiter zu miniaturisieren. Beispielsweise werden in integrierten Schaltkreisen (ICs) Transistoren und Dioden im μm -Bereich durch Aufdampfen in Form dünner Schichten hergestellt.

Die für die integrierten Schaltkreise erforderlichen Kondensatoren konnten jedoch bisher oftmals aufgrund ihrer Baugröße nicht direkt in den Chip integriert werden, vielmehr mußten sie in unmittelbarer Nachbarschaft angeordnet werden, was einen zusätzlichen Arbeitsschritt bedeutet und aufgrund der erforderlichen elektrischen Verbindung eine latente Gefahr für den Ausfall des Chips darstellt und hohe Packungsdichten

verhindert. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem miniaturisierte Materialien mit verbesserten dielektrischen Eigenschaften, insbesondere Dielektrika für Mikrokondensatoren, hergestellt werden können.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch den kennzeichnenden Teil des Anspruches 1 und die darauf zurückbezogenen Unteransprüche.

Es wurde überraschender Weise gefunden, daß durch die Kombination der Merkmale A bis D in einfacher Weise ein Material mit verbesserten dielektrischen Eigenschaften zur Verfügung gestellt werden kann, ohne daß aufwendige mechanische Maßnahmen zur Einmischung mesoskopischer Metallpartikel, d. h. Metallteilchen, die einen Durchmesser von nicht mehr als 1 μm aufweisen, in eine elektrisch isolierende Matrix getroffen werden müssen.

Ein ganz besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß mit dem vorgeschlagenen Verfahren Materialien mit beliebiger kleiner Schichtdicke bereitgestellt werden können, die nach den bisher bekannten Dickfilmtechniken nicht erhältlich waren. Ein weiterer Vorteil ist, daß mit dem Verfahren Kondensatoren auf dem Chip *in situ* hergestellt werden können, so daß der Gebrauchswert des Chips erheblich gesteigert wird.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird auf einen Träger, der z. B. aus einem Silicium-Wafer zur Herstellung von Mikrochips besteht, eine erste elektrisch isolierende Schicht, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einer an sich bekannten Maske, mittels an sich bekannter Verfahren ausgebildet. Diese erste Schicht wird mit einem Film aus einem elektrisch leitenden Metall belegt. Daran anschließend wird der Metallfilm in schichtformig angeordnete, elektrisch nicht leitende diskrete Metallpartikel mit einem Durchmesser von 50 bis 1000 nm durch Wärmezufuhr bis zum Schmelzen des Metalls umgewandelt. Die Umwandlung des Metallfilms kann dabei durch gezielte Auswahl des Benetzungswinkels zwischen elektrisch isolierender Schicht und dem eingesetzten Metall beeinflußt werden. Wesentlich ist, daß der Metallfilm während der Wärmezufuhr nicht spreitet, sondern vielmehr aufgrund des Benetzungswinkels und der Oberflächenspannung in kleine Metallkügelchen mit einem Durchmesser von 50 bis 1000 nm umgewandelt wird. Dabei können die einzelnen Metallkügelchen voneinander isoliert sein oder zum Teil auch miteinander in Berührung stehen.

Nach der Umwandlung wird eine weitere elektrisch isolierende Schicht aus elektrisch nicht leitendem Material derart aufgetragen, daß die diskreten mesoskopischen Metallpartikel vollständig bedeckt sind. Das Material dieser Schicht kann dieselbe Zusammensetzung wie die der ersten isolierenden Schicht aufweisen. Es ist jedoch auch möglich, diese Schicht aus einem an sich bekannten Material mit hoher Dielektrizitätskonstante herzustellen.

Wird auf die letzte isolierende Schicht ein weiterer Metallfilm aufgetragen, der jedoch nicht durch Wärmezufuhr umgewandelt wird, kann in einfacher Weise die Gegenelektrode des Kondensators erhalten werden, wobei die andere Elektrode durch einen diskreten Teil der Siliciumträgerplatte des Chips selbst gebildet wird.

Mit Hilfe des angegebenen Verfahrens ist es auch grundsätzlich möglich, Kondensatoren mit mehr als zwei Elektroden in Schichtaufbau und/oder Dielektrika mit Multilayeraufbau bereitzustellen.

Die erste und die weiteren isolierenden Schichten

BEST AVAILABLE COPY

werden vorzugsweise mittels an sich bekannten CVD- und/oder PVD-Verfahren ausgebildet.

Das Auftragen des metallischen Filmes erfolgt vorzugsweise mittels an sich bekanntem Sputtern oder Vakuumbedampfung in einer Stärke von 10 bis 200 nm.

Die Umwandlung des metallischen Filmes in einzelne diskrete mesoskopische Metallpartikel mittels Wärmezufuhr kann durch Temperiern, gegebenenfalls unter Schutzgas erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein lokales Aufschmelzen zwecks Umwandlung mittels Laser- oder Elektronenstrahl, wobei diese Behandlung entweder direkt während des Sputterns oder Vakuumbedampfens oder unmittelbar daran anschließend erfolgen kann. Der Laser- oder Elektronenstrahl wird dabei mit üblichen Leiteinrichtungen über die umzuwendende Fläche geführt. Der Vorteil dieser Maßnahme im Gegensatz zum Temperiern liegt in einer geringeren thermischen Belastung des gesamten elektronischen Bauteils.

Als Ausgangsmaterial für die erste und die weiteren isolierenden Schichten haben sich oxidische Keramiken wie beispielsweise Al_2O_3 bewährt. Es sind aber auch Materialien, wie die Titanate des Ba, Ca, Sr, Mg oder Pb möglich, die bereits eine hohe Dielektrizitätskonstante besitzen und aus der Herstellung keramischer Kondensatoren bekannt sind. Ebenso kann Titandioxid oder MgO eingesetzt werden, wobei diese Materialien allein oder in Abmischung verwendet werden.

Für die Herstellung des Metallfilms können grundsätzlich alle elektrisch leitenden Metalle herangezogen werden, sofern deren Schmelzpunkt unter dem des Keramikmaterials liegt und die Metalle auf dem Keramikmaterial nicht spreiten. Bevorzugt werden jedoch Metalle, wie Ag, Au, Pt, Pd und Legierungen daraus sowie Legierungen aus Edelmetallen mit Halbedelmetallen. Die Aufbringung und Umwandlung weiterer Metallschichten und elektrisch isolierender Schichten kann so lange wiederholt werden, bis die gewünschte Anzahl eines Multilayer-Aufbaus erreicht ist.

Mit dem beschriebenen Verfahren ist es möglich, Dielektrika für miniaturisierte Kondensatoren mit beliebig verringriger Schichtdicke herzustellen. Eine untere Grenze für die Schichtdicke ist lediglich durch die erforderliche Sicherheit gegen das Durchschlagen bei der Betriebsspannung festgelegt.

Vorzugsweise wird daher zwischen der Kondensator- elektrode und der eigentlichen Dielektrumsschicht eine weitere keramische Beschichtung angeordnet, die eine besonders hohe Durchschlagsfestigkeit aufweist. Für diese weitere Schicht hat sich reines Al_2O_3 ganz besonders bewährt, wobei das Auftragen dieser Schicht ebenfalls nach dem CVD- oder PVD-Verfahren erfolgt.

Beispiel

Auf ein Substrat aus Aluminiumoxidkeramik wird mittels Kathodenzerstäubung eine 30 nm dicke Goldschicht aufgebracht. Das beschichtete Substrat wird dann auf 1100°C erwärmt und 15 min auf dieser Temperatur gehalten. Hierbei bilden sich aus der Goldschicht tröpfchenförmige, auf dem Substrat haftende Teilchen. Die Größe der Teilchen liegt zwischen ca. 100 nm und 500 nm mit Schwerpunkt bei ca. 250 nm. Hierauf wird eine neue Schicht aus Aluminiumoxid aufgebracht z.B. durch reaktives Zerstäuben und dann eine neue Goldschicht. Dieses Vorgehen wird bis zum Erreichen der gewünschten Bauteilgröße wiederholt.

Der Füllfaktor der Metallteilchen beträgt 25%. Der Wert der dielektrischen Funktion beträgt

$$\Sigma_{\text{eff}} = 1500 + 300 i.$$

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung miniaturisierter Materialien mit verbesserten dielektrischen Eigenschaften, insbesondere Dielektrika und damit hergestellte Mikrokondensatoren für integrierte Schaltkreise, gekennzeichnet durch die Kombination folgender Merkmale:
 - a) Ausbilden einer ersten, elektrisch isolierenden Schicht auf einem Träger,
 - b) Belegen der ersten Schicht mit einem Film aus elektrisch leitendem Metall in einer Stärke von 10 bis 200 nm,
 - c) Umwandlung des Filmes in schichtförmig angeordnete, diskrete mesoskopische Metallpartikel mit einem Durchmesser von 50 bis 1000 nm durch Wärmezufuhr bis zum Schmelzen des Metalls,
 - d) Auftragen einer weiteren, elektrisch isolierenden Schicht aus elektrisch nicht leitendem Material.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausbilden der ersten Schicht mittels CVD- oder PVD-Verfahren erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der metallische Film mittels Sputtern oder Vakuumbedampfung aufgetragen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umwandlung des metallischen Films gleichzeitig oder anschließend an das Auftragen mittels lokalem Aufschmelzen durch Laserstrahl oder Elektronenstrahl erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umwandlung des metallischen Films durch Temperiern erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und die weitere elektrisch isolierende Schicht aus einer oxidischen oder nicht-oxidischen Keramik gebildet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als oxidische Keramik Al_2O_3 , Titanate des Sr, Ca, Ba, Pb, Titandioxid und MgO allein oder in Abmischung verwendet werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Metall Au, Ag, Pt, Pd, deren Legierungen und/oder Legierungen aus Edelmetallen mit Halbedelmetallen verwendet werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schritte b), c) und d) zur Ausbildung eines Multilayer-Systems wiederholt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem nach den Abschnitten a) bis d) hergestellten Dielektrum und den Kondensatorelektroden eine weitere keramische Beschichtung mit hoher Durchschlagsfestigkeit angeordnet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Schicht aus Al_2O_3 besteht.

BEST AVAILABLE COPY

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Material, esp. micro-capacitor dielectric prodn. - by melting metal film to form particles between insulating layer and deposition steps**Publication number:** DE4011580**Publication date:** 1991-10-17**Inventor:** NIMTZ GUENTER PROF DR (DE); MARQUARDT PETER DR (DE); ENDERS ACHIM DR (DE); FRIEDERICH KILLIAN DR (DE); OLAPINSKI HANS DR DIPLO CHEM (DE); RICHTER HERBERT DR (DE)**Applicant:** FELDMUEHLE AG (DE)**Classification:****- International:** H01G4/08; H01L21/02; H01G4/08; H01L21/02; (IPC1-7): H01B17/64; H01B19/00; H01G4/08**- European:** H01G4/08B; H01L21/02B3**Application number:** DE19904011580 19900410**Priority number(s):** DE19904011580 19900410[Report a data error here](#)**Abstract of DE4011580**

Prodn. of miniaturised materials with improved dielectric properties, esp. dielectrics and IC micro-capacitors produced from the dielectrics, involves (i) forming a first electrically insulating layer on a substrate; (ii) coating the layer with a 10-200 nm thick electrically conductive metal film; (iii) converting the film into laminar discrete mesoscopic metal particles of 50-1000 nm. diameter by melting; and (iv) applying a further electrically insulating layer of electrically non-conductive material. ADVANTAGE - The materials are simple to produce without expensive mechanical operations for mixing.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)